

PUB-NO: DE019949046A1

DOCUMENT-IDENTIFIER: DE 019949046 A1

TITLE: Exhaust gas purification device for vehicle has oxygen storage catalyst connected in series to ammonia production catalyst and ammonia storage and nitrogen oxide reduction catalyst

PUBN-DATE: May 3, 2001

INVENTOR-INFORMATION:

NAME COUNTRY
WEIRICH, MARKO DE

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME COUNTRY
DAIMLER CHRYSLER AG DE

APPL-NO: DE19949046

APPL-DATE: October 11, 1999

PRIORITY-DATA: DE19949046A (October 11, 1999)

INT-CL (IPC): C01C001/04, B01D053/86 , B01D053/94 , F01N003/08

EUR-CL (EPC): B01D053/94 ; B01D053/94, F01N003/08 , F01N003/20 , F02D041/02

ABSTRACT:

CHG DATE=20020103 STATUS=O>An exhaust gas purification device has an oxygen storage catalyst (2) connected in series to an ammonia production catalyst (1) and an ammonia storage and nitrogen oxide reduction catalyst (3). The oxygen storage catalyst immediately stores oxygen in the operating phases with a lean exhaust gas composition and oxidizes pollutants in the operating phases with a rich exhaust gas composition. An Independent claim is also included for a process for operating an exhaust gas purification device comprising switching between operating phases with a lean exhaust gas composition and phases with a rich exhaust gas composition. Preferred Features: The ammonia production catalyst and the oxygen storage catalyst are both made of a precious metal catalyst material, the oxygen storage catalyst containing a larger amount of CeO₂. The ammonia production catalyst and the nitrogen oxide reduction catalyst is made of a catalyst material with a mixture of TiO₂, WO₃ and V₂O₅.



① **BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT**

② **Offenlegungsschrift**
③ **DE 199 49 046 A 1**

④ Int. Cl.⁷:
C 01 C 1/04
B 01 D 53/86
B 01 D 53/94
F 01 N 3/08

⑤ Aktenzeichen: 199 49 046.5
⑥ Anmeldetag: 11. 10. 1999
⑦ Offenlegungstag: 3. 5. 2001

DE 199 49 046 A 1

⑧ **Anmelder:**
DaimlerChrysler AG, 70567 Stuttgart, DE

⑨ **Erfinder:**
Weirich, Marko, Dipl.-Ing., 70374 Stuttgart, DE

⑩ **Entgegenhaltungen:**
DE 198 20 828 A1
DE 197 14 707 A1
DE 692 17 108 T2
EP 07 73 354 A1
WO 97 17 532 A1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen
Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑪ **Abgasreinigungsanlage mit interner Erzeugung und Zwischenspeicherung von Ammoniak sowie Betriebsverfahren hierfür**

⑫ Die Erfindung bezieht sich auf eine Abgasreinigungsanlage zur Reinigung des Abgases einer Verbrennungsquelle mit einem Ammoniakherstellungskatalysator zur Erzeugung von Ammoniak aus im zu reinigenden Abgas enthaltenen Stickoxiden in Fettbetriebsphasen und mit einem stromabwärts davon angeordneten Ammoniakspeicher- und Stickoxidreduktionskatalysator zur Zwischenspeicherung von erzeugtem Ammoniak während Fettbetriebsphasen und zur Stickoxidreduktion unter Verwendung des Ammoniaks in Magerbetriebsphasen sowie auf ein Verfahren zum Betrieb einer solchen Anlage. Erfindungsgemäß ist ein zum Ammoniakherstellungskatalysator und zum Ammoniakspeicher- und Stickoxidreduktionskatalysator in Reihe geschalteter Sauerstoffspeicherkatalysator zur Zwischenspeicherung von Sauerstoff in Magerbetriebsphasen und zur Oxidation von oxidierbaren Schadstoffen mit zwischengespeichertem Sauerstoff in Fettbetriebsphasen vorgesehen. Ein zugehöriges Betriebsverfahren sieht eine Umschaltung von Fett- auf Magerbetrieb spätestens dann vor, wenn der zwischengespeicherte Sauerstoff im Sauerstoffspeicherkatalysator aufgebraucht ist. Verwendung z. B. bei vorwiegend mager betriebenen Kraftfahrzeug-Verbrennungsmotoren.

DE 199 49 046 A 1

Die Erfindung bezieht sich auf eine Abgasreinigungsanlage zur Reinigung des Abgases einer Verbrennungsquelle nach dem Oberbegriff des Anspruchs 1 sowie auf ein spezielles Betriebsverfahren für eine derartige Abgasreinigungsanlage. Abgasreinigungsanlagen dieser Art werden beispielsweise zur Abgasreinigung bei vorwiegend mager betriebenen Kraftfahrzeug-Verbrennungsmotoren verwendet.

Verschiedene Ausprägungen einer solchen Abgasreinigungsanlage für einen Kraftfahrzeug-Verbrennungsmotor sind in der Offenlegungsschrift WO 97/17532 A1 beschrieben. Die dort offenbarten Anlagenvarianten enthalten einen Ammoniakzerlegungskatalysator zur Erzeugung von Ammoniak aus wenigstens einem Teil der in einem zugeführten fetten Abgas enthaltenen Stickoxide und diesem nachgeschaltet einen Adsorptions- und Oxidationskatalysator für Ammoniak und/oder einen Stickoxidspeicher- und Stickoxidreduktionskatalysator. Der Adsorptions- und Oxidationskatalysator für Ammoniak adsorbiert im zugeführten Abgas enthaltenen Ammoniak, der vom stromaufwärtigen Ammoniakzerlegungskatalysator synthetisiert wurde, und desorbiert, wenn die Ammoniakkonzentration im zugeführten Abgas niedriger wird, zuvor adsorbierten Ammoniak und oxidiert diesen unter Stickoxidreduktion. Der Stickoxidadsorptions- und Stickoxidreduktionskatalysator wirkt als Zwischenspeicher für aus einem mageren Abgas aufgenommene Stickoxide, die er dann bei Zufuhr eines fetten Abgases wieder freisetzt und reduziert. Als stromabwärts abschließende Katalysatorereinheit ist ein Oxidationskatalysator für Ammoniak vorgesehen, dem eine Sekundärluftzufuhreinrichtung zugeordnet ist, um eventuell noch im Abgas enthaltenen Ammoniak zuverlässig umzusetzen und nicht an die Umwelt entweichen zu lassen.

Durch verschiedene, hierfür vorgeschlagene Maßnahmen, wie kurzzeitige Fettbetriebsphasen des hauptsächlich mager betriebenen Verbrennungsmotors, wird bei den Anlagen der WO 97/17532 A1 dafür gesorgt, daß das durch die verschiedenen Katalysatoren hindurchgeleitete Abgas in möglichst langen Zeitintervallen eine aus Kraftstoffeinparungsgründen magere Zusammensetzung und in dazu abwechselnden, kürzeren Zeitintervallen eine fette Zusammensetzung aufweist. In den meisten der gezeigten Anlagenvarianten wird der als Reduktionsmittel zur Stickoxidreduktion eingesetzte Ammoniak vollständig intern während der Betriebsphasen mit fetter Abgaszusammensetzung erzeugt und zwischengespeichert. In den Betriebsphasen mit magerem Abgas werden dann die Stickoxide, die bei magerer Abgaszusammensetzung in einem normalen Dreiwegerkatalysator nicht ausreichend umgesetzt werden können, mit Hilfe des zwischengespeicherten Ammoniaks als Reduktionsmittel reduziert.

Ein Problem bei den gattungsgemäßen Abgasreinigungsanlagen besteht darin, daß in den Betriebsphasen mit fetter Abgaszusammensetzung an üblichen Edelmetall-Katalysatormaterialien zwar die Ammoniakzerzeugung insbesondere aus im Abgas vorhandenem Wasserstoff und Stickstoffmonoxid abläuft, jedoch die im Abgas enthaltenen oxidierbaren Schadstoffe, insbesondere Kohlenmonoxid und unverbrannte Kohlenwasserstoffe, dort wegen des fehlenden Sauerstoffs im Abgas nicht ausreichend umgewandelt werden. Zur Bewältigung dieser Schwierigkeit berkömmlicherweise verwendete Sekundärluftzufuhreinrichtungen bedingen einen entsprechenden Aufwand für deren Realisierung und Ansteuerung. Andererseits bietet die interne Ammoniakzerzeugung während solcher Fettbetriebsphasen gegenüber Abgasreinigungsanlagen mit externer Reduktionsmittelzu-

dosierung den Vorteil, daß auf die zugehörige Reduktionsmittelzufuhreinrichtung samt Reduktionsmittelspeichertank verzichtet werden kann.

Der Erfindung liegt als technisches Problem die Bereitstellung einer Abgasreinigungsanlage der eingangs genannten Art und eines vorteilhaften Betriebsverfahrens hierfür zugrunde, die mit relativ geringem Aufwand eine zuverlässige Abgasreinigung speziell auch von überwiegend mager betriebenen Verbrennungsquellen, wie entsprechenden Kraftfahrzeug-Verbrennungsmotoren, ermöglichen, ohne daß hierfür zwingend eine Sekundärluftfeinspeisung, eine externe Reduktionsmittelzufuhr oder ein Stickoxidspeicherkatalysator erforderlich ist.

Die Erfindung löst dieses Problem durch die Bereitstellung einer Abgasreinigungsanlage mit den Merkmalen des Anspruchs 1 sowie eines Betriebsverfahrens hierfür mit den Merkmalen des Anspruchs 6.

Die Abgasreinigungsanlage nach Anspruch 1 umfaßt charakteristischerweise neben dem Ammoniakzerlegungskatalysator und dem Ammoniakspeicher- und Stickoxidreduktionskatalysator einen dazu in Reihe geschalteten Sauerstoffspeicherkatalysator, der bei Zufuhr von magerem Abgas darin enthaltenen Sauerstoff zwischenspeichert, um diesen bei anschließender Zufuhr von fettem Abgas zur Oxidation von darin enthaltenen oxidierbaren Schadstoffen zu nutzen, insbesondere von Kohlenmonoxid und unverbrannten Kohlenwasserstoffen. Durch das Vorhandensein des Sauerstoffspeicherkatalysators wird somit der zur oxidativen Umsetzung der oxidierbaren Schadstoffe, die im Abgas während Betriebsphasen mit fetter Abgaszusammensetzung enthalten sind, benötigte Sauerstoff aus zuvor vorliegendem magerem Abgas entnommen, so daß hierfür nicht unbedingt eine Sekundärluftfeinspeisung benötigt wird. Andererseits kann während der Betriebsphasen mit fetter Abgaszusammensetzung der zur Stickoxidreduktion erforderliche Ammoniak intern synthetisiert werden, so daß auch keine externe Reduktionsmittelzufuhr zwingend benötigt wird. Da die während der Magerbetriebsphasen anfallenden Stickoxide durch den intern erzeugten und zwischengespeicherten Ammoniak direkt umgesetzt werden können, ist des weiteren auch nicht unbedingt ein Stickoxidspeicherkatalysator nötig.

Bei einer nach Anspruch 2 weitergebildeten Abgasreinigungsanlage ist der Sauerstoffspeicherkatalysator zwischen dem Ammoniakzerlegungskatalysator und dem Ammoniakspeicher- und Stickoxidreduktionskatalysator oder stromabwärts des Ammoniakspeicher- und Stickoxidreduktionskatalysators angeordnet. Er oxidiert dann die im fetten Abgas enthaltenen oxidierbaren Schadstoffe, ohne die in diesen Betriebsphasen mit fetter Abgaszusammensetzung ablaufende Ammoniaksynthesereaktion zu beeinflussen. In Betriebsphasen mit magerer Abgaszusammensetzung oxidiert er im zugeführten Abgas gegebenenfalls noch enthaltene, oxidierbare Schadstoffe, soweit diese noch nicht durch den in dieser Phase eventuell ebenfalls oxidierend wirkenden Ammoniakzerlegungskatalysator umgewandelt wurden. Bei Anordnung des Sauerstoffspeicherkatalysators hinter dem Ammoniakspeicher- und Stickoxidreduktionskatalysator kann letzterer zusätzlich zur Verringerung des Anteils an oxidierbaren Schadstoffen beitragen, wodurch das im Sauerstoffspeicherkatalysator gespeicherte Sauerstoffvolumen länger erhalten bleibt. Außerdem kann in diesem Fall der Sauerstoffspeicherkatalysator einen bei Überdosierung möglichen Ammoniakschlupf stromabwärts des Ammoniakspeicher- und Stickoxidreduktionskatalysators durch Oxidation des Ammoniaks eliminieren.

Bei einer nach Anspruch 3 weitergebildeten Abgasreinigungsanlage beinhalten sowohl der Ammoniakspeicherkatalysator als auch der Sauerstoffspeicherkatalysator ein

Edelmetall-Katalysatormaterial aus einem oder mehreren verschiedenen Edelmetallen, wobei der Sauerstoffspeicherkatalysator darüber hinaus einen relativ hohen Gehalt an CeO_2 aufweist, während der Ammoniakzerlegungskatalysator demgegenüber kein oder jedenfalls weniger CeO_2 enthält. Der vermehrte CeO_2 -Gehalt ermöglicht eine hohe Sauerstoffspeicherkapazität für den Sauerstoffspeicherkatalysator. Das Edelmetall-Katalysatormaterial katalysiert die Ammoniakzerlegung bzw. die Oxidation unverbrannter Kohlenwasserstoffe und von Kohlenmonoxid.

Bei einer nach Anspruch 4 weitergebildeten Abgasreinigungsanlage beinhaltet der Ammoniak-speicher- und Stickoxidreduktionskatalysator ein Katalysatormaterial, das eine Mischung aus TiO_2 , WO_3 und V_2O_5 beinhaltet. Mit einem solchen Katalysatormaterial ist der Ammoniak-speicher- und Stickoxidreduktionskatalysator in der Lage, die an ihn gestellten Anforderungen zu erfüllen, d. h. in Betriebsphasen mit fetter Abgaszusammensetzung den intern erzeugten Ammoniak zwischenspeichern und in Betriebsphasen mit magerer Abgaszusammensetzung die im Abgas enthaltenen Stickoxide mit dem zwischengespeicherten Ammoniak zu reduzieren.

Bei einer nach Anspruch 5 weitergebildeten Abgasreinigungsanlage ist stromabwärts des Sauerstoffspeicherkatalysators eine Lambdazone vorgesehen. Mit dieser kann während Betriebsphasen mit fetter Abgaszusammensetzung festgestellt werden, wann der im Sauerstoffspeicherkatalysator zwischengespeicherte Sauerstoff aufgebraucht ist, da sie ihre Ausgangsspannung mit einem auftretenden Durchbruch von unverbrannten Kohlenwasserstoffen und Kohlenmonoxid ändert. Es kann dann rechtzeitig wieder auf einen Betrieb mit magerer Abgaszusammensetzung umgeschaltet werden.

Beim Betriebsverfahren nach Anspruch 6 wird die Zusammensetzung des zu reinigenden Abgases abwechselnd fett und mager eingestellt und spätestens dann von einer Betriebsphase mit fetter Abgaszusammensetzung auf eine anschließende Betriebsphase mit magerer Abgaszusammensetzung umgeschaltet, wenn der im Sauerstoffspeicherkatalysator zwischengespeicherte Sauerstoff aufgebraucht ist, was z. B. sensorisch erfaßt oder anhand eines Modells der Abgasemissionen der Verbrennungsquelle und der Funktion der Abgasreinigungsanlage, insbesondere des Sauerstoffspeicherkatalysators, rechnerisch bestimmt werden kann.

Eine vorteilhafte Ausführungsform der Erfindung ist in den Zeichnungen dargestellt und wird nachfolgend beschrieben. Hierbei zeigen:

Fig. 1 ein Blockdiagramm einer Abgasreinigungsanlage mit zugehörigen Schadstoff- und Ammoniakdiagrammen für eine Betriebsphase mit fetter Abgaszusammensetzung und

Fig. 2 ein Blockdiagramm der Anlage von Fig. 1 mit zugehörigen Schadstoffdiagrammen für eine Betriebsphase mit magerer Abgaszusammensetzung.

Die in den Fig. 1 und 2 schematisch dargestellte Abgasreinigungsanlage beinhaltet drei seriell hintereinander geschaltete Katalysatoreinheiten, und zwar in Abgasströmungsrichtung zuerst einen Ammoniakzerlegungskatalysator 1, gefolgt von einem Sauerstoffspeicherkatalysator 2, dem ein Ammoniak-speicher- und Stickoxidreduktionskatalysator 3 nachgeschaltet ist. Die drei Katalysatoreinheiten 1, 2, 3 befinden sich in einem unverzweigten Abgasstrangabschnitt 4 eines z. B. in einem Kraftfahrzeug eingebauten Verbrennungsmotors 5. Bei letzterem kann es sich insbesondere um einen Dieselmotor oder um einen nach dem Magermix- und/oder Direkteinspritzprinzip arbeitenden Otto-Motor handeln, die aus Kraftstoffverbrauchsründen möglichst viel mit magerem Luft/Kraftstoff-Gemisch und folglich magerer

Abgaszusammensetzung betrieben werden. Alternativ ist die Abgasreinigungsanlage auch für andere mobile oder stationäre Verbrennungsquellen geeignet, deren Abgas von enthaltenen Schadstoffen gereinigt werden soll, insbesondere von Stickoxiden, unverbrannten Kohlenwasserstoffen und Kohlenmonoxid. Je nach Anwendungsfall können dazu neben den drei erwähnten Katalysatoreinheiten 1, 2, 3 eine oder mehrere weitere Katalysatoreinheiten vorgesehen sein.

Der Ammoniakzerlegungskatalysator 1 dient dazu, in Betriebsphasen mit fetter Abgaszusammensetzung aus Wasserstoff und Stickstoffmonoxid, die in fettem Abgas vorliegen, Ammoniak unter Bildung von Wasser als Nebenprodukt zu synthetisieren. Um diese Ammoniak-synthese zu katalysieren, enthält der Ammoniakzerlegungskatalysator 1 ein geeignetes Katalysatormaterial, insbesondere ein einziges Edelmetall, wie Platin, oder eine Kombination mehrerer Edelmetalle, z. B. Platin, Rhodium und/oder Palladium. Dieses Edelmetall-Katalysatormaterial kann z. B. wie üblich als aktive Beschichtung auf einer Washcoat-Trägerstruktur aufgebracht sein. Der Ammoniakzerlegungskatalysator 1 ist so ausgelegt, daß seine Speicherkapazität für Sauerstoff sehr gering ist, wozu er z. B. nur einen vergleichsweise niedrigen Gehalt an CeO_2 im Washcoat enthält. Dadurch ist er in der Lage, beim Wechsel vom Magerbetrieb auf Fettbetrieb sehr rasch Ammoniak zu bilden.

Der Sauerstoffspeicherkatalysator 2 dient dazu, in Betriebsphasen mit magerer Abgaszusammensetzung den dann im Abgas enthaltenen Sauerstoff wenigstens teilweise aufzunehmen und zwischenspeichern, um mit ihm in Betriebsphasen mit fetter Abgaszusammensetzung die im fetten Abgas enthaltenen, oxidierbaren Schadstoffe, insbesondere Kohlenmonoxid und unverbrannte Kohlenwasserstoffe, zu oxidieren. Dazu enthält der Sauerstoffspeicherkatalysator 2 ebenfalls ein Edelmetall-Katalysatormaterial aus einem einzigen oder einer Kombination mehrerer Edelmetalle, wie Platin, Rhodium und/oder Palladium. Im Gegensatz zum Ammoniakzerlegungskatalysator 1 enthält der Sauerstoffspeicherkatalysator 2 darüber hinaus eine sauerstoffspeichernde Substanz, z. B. einen relativ hohen Gehalt an CeO_2 in einer das Edelmetall-Katalysatormaterial tragenden Washcoat-Struktur. Ein hoher CeO_2 -Gehalt ermöglicht eine entsprechend hohe Speicherkapazität für Sauerstoff.

Der Ammoniak-speicher- und Stickoxidreduktionskatalysator 3 bildet einen sogenannten SCR (Selective Catalytic Reduction)-Katalysator und beinhaltet als aktives Katalysatormaterial beispielsweise eine Mischung aus TiO_2 , WO_3 und V_2O_5 . Andere für diesen Zweck wirksame, herkömmliche Katalysatormaterialien sind ebenfalls verwendbar. Derartige SCR-Katalysatoren sind an sich bekannt und ermöglichen einerseits eine Ammoniak-zwischenspeicherung und andererseits eine selektive katalytische Reduktion von im zugeführten Abgas enthaltenen Stickoxiden unter der Wirkung des zwischengespeicherten Ammoniaks als Reduktionsmittel unter Bildung von Stickstoff und Wasser.

Mit dem geschilderten Aufbau ist die Abgasreinigungsanlage in der Lage, eine unerwünschte Emission von Stickoxiden, Kohlenmonoxid und unverbrannten Kohlenwasserstoffen sowohl im Magerbetrieb als auch im Fettbetrieb des Verbrennungsmotors 5 zu verhindern. Dazu wird für das zu reinigende, im Abgasstrang 4 durch die drei hintereinandergeschalteten Katalysatoreinheiten 1, 2, 3 hindurchgeführte Abgas alternierend für einen jeweils längeren Zeitraum eine magerere Abgaszusammensetzung und für einen jeweils kürzeren Zeitraum eine fette Abgaszusammensetzung eingestellt, vorzugsweise durch entsprechenden alternierenden Mager- und Fettbetrieb des Verbrennungsmotors 5, alternativ durch andere, hierzu bekannte Maßnahmen.

In Fig. 1 ist unterhalb des Blockdiagramms der Abgasrei-

igungsanlage deren Betriebsweise in den Betriebsphasen mit fetter Abgaszusammensetzung in Form von drei untereinanderliegenden Diagrammen veranschaulicht, welche schematisch den Gehalt des Abgases an Stickoxiden (NO_x), Ammoniak (NH_3) sowie den oxidierbaren Schadstoffen, d. h. insbesondere an unverbrannten Kohlenwasserstoffen (HC) und Kohlenmonoxid (CO), im zu reinigenden Abgas entlang des Abgasströmungsweges x im Abgasstrang 4 wiedergeben. Der Abgasströmungsweg x ist dabei als Abszisse der Diagramme positioniert, die den drei Katalysatoreinheiten 1, 2, 3 ausgerichtet, wie durch die gepunkteten vertikalen Linien angedeutet.

Wie aus den Diagrammen von Fig. 1 ersichtlich, erzeugt der Ammoniakherstellungskatalysator 1 während einer derartigen Betriebsphase mit fetter Abgaszusammensetzung Ammoniak und zwar aus im Abgas enthaltenem Wasserstoff und Stickstoffmonoxid, und entfernt dabei gleichzeitig im Abgas enthaltene Stickoxide praktisch vollständig. Das aus dem Ammoniakherstellungskatalysator 1 austretende Abgas ist somit praktisch frei von Stickoxiden und enthält den synthetisierten Ammoniak. Der Gehalt an Kohlenmonoxid und unverbrannten Kohlenwasserstoffen nimmt über den Ammoniakherstellungskatalysator 1 hinweg nur geringfügig ab, da der Ammoniakherstellungskatalysator 1 nur eine allenfalls geringe Sauerstoffspeicherkapazität besitzt und im fetten Abgas keine nennenswerte Sauerstoffmenge zur Oxidation dieser Schadstoffe vorhanden ist.

Das aus dem Ammoniakherstellungskatalysator 1 austretende, die oxidierbaren Schadstoffe und den Ammoniak enthaltende Abgas gelangt dann in den Sauerstoffspeicherkatalysator 2, wo die oxidierbaren Schadstoffe, d. h. insbesondere die unverbrannten Kohlenwasserstoffe und das Kohlenmonoxid unter Freisetzung des zwischengespeicherten Sauerstoffs vollständig oxidiert und damit konvertiert werden, d. h. ihr Anteil am durchströmenden Abgas nimmt über den Sauerstoffspeicherkatalysator 2 hinweg bis praktisch auf null ab.

Das aus dem Sauerstoffspeicherkatalysator 2 austretende Abgas gelangt in den Ammoniakspeicher- und Stickoxidreduktionskatalysator 3, wo der im Abgas enthaltene, im vorgeschalteten Ammoniakherstellungskatalysator 1 synthetisierte Ammoniak aufgenommen und zwischengespeichert wird, so daß letztlich ein im wesentlichen aus Ammoniak, Stickoxiden und oxidierbaren Schadstoffen, wie unverbrannten Kohlenwasserstoffen und Kohlenmonoxid, freies Abgas abgegeben wird.

Fig. 2 veranschaulicht mit zwei wiederum positionierfähig unterhalb des Blockdiagramms der Abgasreinigungsanlage angeordneten Schadstoffdiagrammen die Betriebsweise der Anlage in Betriebsphasen mit magerer Abgaszusammensetzung. Dabei sind in Diagrammform schematisch die Gehalte an Stickoxiden (NO_x) einerseits und an oxidierbaren Schadstoffen, insbesondere unverbrannten Kohlenwasserstoffen (HC) und Kohlenmonoxid (CO), andererseits im durch den Abgasstrang 4 geführten Abgas in Abhängigkeit vom Abgasströmungsweg x wiedergegeben.

Wie aus den Diagrammen von Fig. 2 deutlich wird, enthält in diesen Betriebsphasen das magerere Abgas ausreichend Sauerstoff, um die oxidierbaren Schadstoffe, d. h. die unverbrannten Kohlenwasserstoffe und das Kohlenmonoxid, vollständig mit diesem zu oxidieren, wobei die oxidierbaren Schadstoffe in mageren Abgas ohnehin nur in deutlich niedrigerer Konzentration vorliegen als im fetten Abgas. Die Oxidation der oxidierbaren Schadstoffe erfolgt hierbei zunächst wenigstens teilweise im Ammoniakherstellungskatalysator 1, dessen Edelmetall-Katalysatormaterialien für eine weitestgehende Sauerstoffspeicherkapazität ausgelegt ist, wobei der Ammoniakherstellungskata-

lysatoren 1 in dieser Betriebsphase den benötigten Sauerstoff dem Abgas selbst entnehmen kann. Soweit die oxidierbaren Schadstoffe im Ammoniakherstellungskatalysator 1 noch nicht umgesetzt wurden, vervollständigt dies der nachgeschaltete Sauerstoffspeicherkatalysator 2. Gleichzeitig nimmt der Sauerstoffspeicherkatalysator 2 in dieser Betriebsphase mit magerer Abgaszusammensetzung nicht benötigten Sauerstoff aus dem Abgas zwecks Zwischenspeicherung auf, um damit die oxidierbaren Schadstoffe in einer anschließenden Betriebsphase mit fetter Abgaszusammensetzung oxidieren zu können.

Die im mageren Abgas enthaltenen Stickoxide können vom Ammoniakherstellungskatalysator 1 und vom Sauerstoffspeicherkatalysator 2 in der sauerstoffreichen Abgasatmosphäre des mageren Abgases nicht umgesetzt werden und gelangen in den Ammoniakspeicher- und Stickoxidreduktionskatalysator. Dort werden sie unter Freisetzung des zuvor zwischengespeicherten Ammoniaks praktisch vollständig zu Stickstoff und Wasser reduziert. Insgesamt verläßt damit wiederum ein sowohl von Stickoxiden als auch von den oxidierbaren Schadstoffen, wie Kohlenmonoxid und unverbrannten Kohlenwasserstoffen, freies Abgas die Abgasreinigungsanlage mit den drei seriell hintereinandergeschalteten Katalysatoreinheiten 1, 2, 3.

Zur Steuerung des Betriebs der Abgasreinigungsanlage und des Verbrennungsmotors 5, insbesondere zur Durchführung der alternierenden Betriebsphasen mit fetter und magerer Abgaszusammensetzung, dient eine Anlagensteuereinheit 6 die z. B. von einem geeignet ausgelegten Motorsteuergerät gebildet sein kann.

Die Anlagensteuerung durch die Steuereinheit 6 erfolgt hierbei entsprechend dem Wunsch, den Verbrennungsmotor 5 möglichst lange im Magerbetrieb zu fahren und diesen nur durch verhältnismäßig kurze Fettbetriebsphasen zu unterbrechen. Die Dauer einer Betriebsphase mit fetter Abgaszusammensetzung ist bei der vorliegenden Systemauslegung im allgemeinen durch den Verbrauch an zwischengespeichertem Sauerstoff im Sauerstoffspeicherkatalysator 2 zur Oxidation der oxidierbaren Schadstoffe bestimmt. Mit anderen Worten wird eine jeweilige Betriebsphase mit fetter Abgaszusammensetzung so lange beibehalten, bis der im Sauerstoffspeicherkatalysator 2 zwischengespeicherte Sauerstoff aufgebraucht ist. Um diesen Zeitpunkt zu erkennen, ist stromabwärts des Sauerstoffspeicherkatalysators 2 eine Lambdasonde 7 angeordnet, deren Ausgangssignal der Steuereinheit 6 zugeführt ist. Sobald gegen Ende einer Fettbetriebsphase der zwischengespeicherte Sauerstoff im Sauerstoffspeicher zur Neige geht, tritt ein Durchbruch von oxidierbaren Schadstoffen an der Austrittsseite des Sauerstoffspeicherkatalysators 2 auf, der von der Lambdasonde 7 erfaßt wird und sich in einer entsprechenden Änderung ihrer Ausgangsspannung äußert. Alternativ kann der Zeitpunkt, zu dem der zwischengespeicherte Sauerstoff aufgebraucht ist, von der Steuereinheit 6 auch rechnerisch anhand eines Modells der Emissionen des Verbrennungsmotors 5 und der Funktion der einzelnen Katalysatoreinheiten, insbesondere des Sauerstoffspeicherkatalysators 2, ermittelt werden.

Um den geeigneten Zeitpunkt zur Umschaltung von einer momentanen Betriebsphase mit magerer Abgaszusammensetzung auf eine anschließende Betriebsphase mit fetter Abgaszusammensetzung zu bestimmen, werden von der Steuereinheit 6 die während einer jeweiligen vorausgegangenen Fettbetriebsphase erzeugte Ammoniakmenge und die in der momentanen Magerbetriebsphase emittierte Stickoxidmenge durch entsprechende Sensoren meßtechnisch erfaßt oder durch eine entsprechende Systemmodellierung rechnerisch ermittelt. Die Steuereinheit 6 summiert die in der Fettbetriebsphase erzeugte Ammoniakmenge auf und zieht

von dieser erzeugten und zwischengespeicherten Ammoniakmenge die zur Stickoxidreduktion in der momentanen Magerbetriebsphase laufend benötigte Ammoniakmenge ab, d. b. die Ammoniakmenge zur Reduktion von Stickstoffdioxid zuzüglich der Ammoniakmenge zur Reduktion von Stickstoffmonoxid unter Sauerstoffeinwirkung, jeweils unter Bildung von Stickstoff und Wasser. Sobald die auf diese Weise ermittelte Restmenge an im SCR-Katalysator 3 verbliebenem Ammoniak einen unteren Schwellwert unterschreitet, wird auf eine neuerliche Fettbetriebsphase umgeschaltet, um wieder Ammoniak zu erzeugen. Die Umschaltung zwischen Mager- und Fettbetrieb erfolgt vorzugsweise durch entsprechende Umstellung des Betriebs des Verbrennungsmotors 5 durch die Steuereinheit 6.

Die Menge an Ammoniak, die im SCR-Katalysator 3 zwischengespeichert werden kann, ohne daß ein Durchbruch von Ammoniak auftritt, ist im wesentlichen von der Größe dieser Katalysatoreinheit 3 und von der momentanen Katalysatortemperatur abhängig. Mit steigender Katalysatorgröße nimmt die speicherbare Ammoniakmenge zu, während sie mit steigender Temperatur abnimmt. Durch ein entsprechendes Modell kann das Ammoniak-Speicherverhalten des SCR-Katalysators 3 in der Steuereinheit 6 ermittelt werden. Als Eingangsgröße dieses Modells für das Ammoniak-Speicherverhalten dient die Temperatur des SCR-Katalysators 3, die wiederum sensorisch oder rechentechnisch durch Modellierung bestimmt werden kann. Als Ausgangsgröße liefert das Modell des Ammoniak-Speicherverhaltens einen oberen Schwellwert für die im SCR-Katalysator 3 einspeicherbare Ammoniakmenge. Überschreitet die erzeugte Ammoniakmenge während einer Fettbetriebsphase diesen oberen Schwellwert, bevor der im Sauerstoffspeicherkatalysator 2 enthaltene Sauerstoff aufgebraucht ist, wird schon vor dem vollständigen Verbrauch des zwischengespeicherten Sauerstoffs wieder auf Magerbetrieb umgeschaltet, oder es wird durch eine nachgeschaltete Ammoniak-Abgasreinigungsstufe dafür gesorgt, daß überschüssiger, nicht mehr im SCR-Katalysator 3 einspeicherbarer Ammoniak konvertiert wird und nicht mit dem Abgas in die Umgebung gelangt.

Es versteht sich, daß die erfindungsgemäße Abgasreinigungsanlage zusätzlich zum gezeigten und oben beschriebenen Ausführungsbeispiel bei Bedarf eine unterstützende externe Reduktionsmittelzudosierung und/oder eine unterstützende Sekundärluftzuführung beinhalten kann, so daß dann nur ein Teil des für die Stickoxidreduktion benötigten Ammoniaks intern erzeugt bzw. nur ein Teil des für die Oxidation von oxidierbaren Schadstoffen benötigten Sauerstoffs vom Magerbetrieb der Verbrennungsquelle geliefert werden braucht.

Während im gezeigten Ausführungsbeispiel die drei Katalysatoreinheiten 1, 2, 3 als separate Katalysatorkörper mit jeweils eigenem Katalysatorgehäuse realisiert sind, können alternativ zwei von ihnen oder alle drei in einem gemeinsamen Gehäuse angeordnet sein. Des weiteren kann das jeweilige Katalysatormaterial als Beschichtung auf einem einzelnen oder auf mehreren Trägern aufgebracht sein. Außerdem können für den Fall, daß die Verbrennungsquelle von einem mehrzylinderigen Verbrennungsmotor gebildet ist, die Abgasrohre der einzelnen Motorzylinder wie gezeigt in einen gemeinsamen Abgasstrang einmünden, in welchem die drei Katalysatoreinheiten 1, 2, 3 in Reihe geschaltet sind, sie können alternativ aber auch einzeln verlegt oder in Zylindergruppen zusammengefaßt sein. Dabei können zur Realisierung des Fett- bzw. Magerbetriebs alle Zylinder gleichzeitig periodisch fett bzw. mager betrieben werden, oder einzelne Zylinder oder Zylindergruppen getrennt. Weiter alternativ kann der Ammoniak-speicher- und Stickoxidreduktionskatalysator 3 nicht nur wie gezeigt in einer kombinierten

Einheit integriert sein, sondern einen Ammoniak-speicher-katalysator und einen nachgeschalteten Stickoxidreduktionskatalysator als getrennte Einheiten umfassen.

Als weitere Alternative zum gezeigten Ausführungsbeispiel kann der Sauerstoffspeicherkatalysator 2 stromabwärts statt stromaufwärts des Ammoniak-speicher- und Stickoxidreduktionskatalysators 3 im Abgasstrang 4 angeordnet sein. Die Funktion der Abgasreinigungsanlage bleibt dadurch erhalten oder kann sich sogar noch dadurch verbessern, daß auch der SCR-Katalysator 3 zur Verringerung der oxidierbaren Schadstoffe geeignet ist und beitragen kann, so daß das im nachgeschalteten Sauerstoffspeicherkatalysator 2 gespeicherte Sauerstoffvolumen länger erhalten bleibt. Zudem kann in diesem Fall der nachgeschaltete Sauerstoffspeicherkatalysator 3 einen Durchbruch bzw. Schlupf von Ammoniak im aus dem SCR-Katalysator 3 austretenden Abgas bei einer Ammoniaküberdosierung durch Oxidation eliminieren. Die Lambdasonde 7 wird, wenn sie in diesem modifizierten Ausführungsbeispiel vorgesehen ist, wiederum stromabwärts des Sauerstoffspeicherkatalysators 2 positioniert.

Wesentlich ist jeweils, daß im Fettbetrieb das Abgas, welches den im Ammoniak-erzeugungskatalysator synthetisierten Ammoniak enthält, durch den Sauerstoffspeicherkatalysator und den Ammoniak-speicherkatalysator hindurchgeleitet wird und daß im Magerbetrieb das Abgas einerseits durch den Ammoniak-erzeugungskatalysator und/oder den Sauerstoffspeicherkatalysator zwecks Oxidation der oxidierbaren Schadstoffe und andererseits durch den Ammoniak-speicher- und Stickoxidreduktionskatalysator zur Reduktion der in ihm enthaltenen Stickoxide hindurchgeleitet wird.

Patentansprüche

1. Abgasreinigungsanlage zur Reinigung des Abgases einer Verbrennungsquelle, insbesondere eines Kraftfahrzeug-Verbrennungsmotors, mit

- einem Ammoniak-erzeugungskatalysator (1) zur Erzeugung von Ammoniak aus im zu reinigenden Abgas enthaltenen Stickoxiden in Betriebsphasen mit fetter Abgaszusammensetzung und
- einem stromabwärts des Ammoniak-erzeugungskatalysators angeordneten Ammoniak-speicher- und Stickoxidreduktionskatalysator (3) zur Zwischenspeicherung von erzeugtem Ammoniak in Betriebsphasen mit fetter Abgaszusammensetzung und zur Reduktion von im zu reinigenden Abgas enthaltenen Stickoxiden unter Verwendung des zwischengespeicherten Ammoniaks als Reduktionsmittel in Betriebsphasen mit magerer Abgaszusammensetzung,

gekennzeichnet durch

- einen zu dem Ammoniak-erzeugungskatalysator (1) und dem Ammoniak-speicher- und Stickoxidreduktionskatalysator (3) in Reihe geschalteten Sauerstoffspeicherkatalysator (2) zur Zwischenspeicherung von Sauerstoff in Betriebsphasen mit magerer Abgaszusammensetzung und zur Oxidation von oxidierbaren Schadstoffen mit zwischengespeichertem Sauerstoff in Betriebsphasen mit fetter Abgaszusammensetzung.
2. Abgasreinigungsanlage nach Anspruch 1, weiter dadurch gekennzeichnet, daß der Sauerstoffspeicherkatalysator (2) zwischen dem Ammoniak-erzeugungskatalysator (1) und dem Ammoniak-speicher- und Stickoxidreduktionskatalysator (3) oder stromabwärts des

Ammoniak-speicher- und Stickoxidreduktionskatalysators angeordnet ist.

3. Abgasreinigungsanlage nach Anspruch 1 oder 2, weiter dadurch gekennzeichnet, daß der Ammoniak-
zeugungskatalysator (1) und der Sauerstoffspeicherkatalysator (2) beide ein Edelmetall-Katalysatormaterial aus einem oder mehreren verschiedenen Edelmetallen aufweisen und der Sauerstoffspeicherkatalysator CeO_2 in einem höheren Gehalt als der Ammoniakzeugungskatalysator enthält.

4. Abgasreinigungsanlage nach einem der Ansprüche 1 bis 3, weiter dadurch gekennzeichnet, daß der Ammoniak-speicher- und Stickoxidreduktionskatalysator (3) ein Katalysatormaterial mit einer Mischung aus TiO_2 , WO_3 und V_2O_5 aufweist.

5. Abgasreinigungsanlage nach einem der Ansprüche 1 bis 4, weiter gekennzeichnet durch eine stromabwärts des Sauerstoffspeicherkatalysators (2) angeordnete Lambdasonde (7) zur Erkennung eines Durchbruchs an oxidierbaren Schadstoffen während Betriebsphasen mit fetter Abgaszusammensetzung.

6. Verfahren zum Betrieb einer Abgasreinigungsanlage nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß alternierend zwischen Betriebsphasen mit fetter Abgaszusammensetzung und Betriebsphasen mit magerer Abgaszusammensetzung umgeschaltet wird, wobei auf eine Betriebsphase mit magerer Abgaszusammensetzung jeweils spätestens dann umgeschaltet wird, wenn der im Sauerstoffspeicherkatalysator (2) zwischengespeicherte Sauerstoff zur Oxidation der im fetten Abgas enthaltenen oxidierbaren Schadstoffe verbraucht ist.

Hierzu 2 Seite(n) Zeichnungen

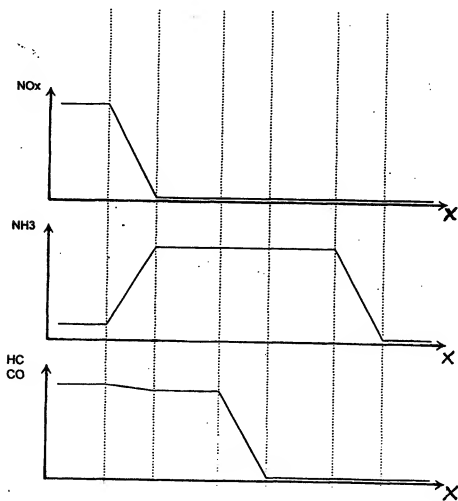
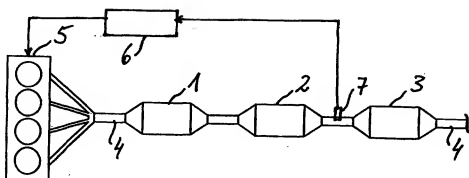


Fig. 1

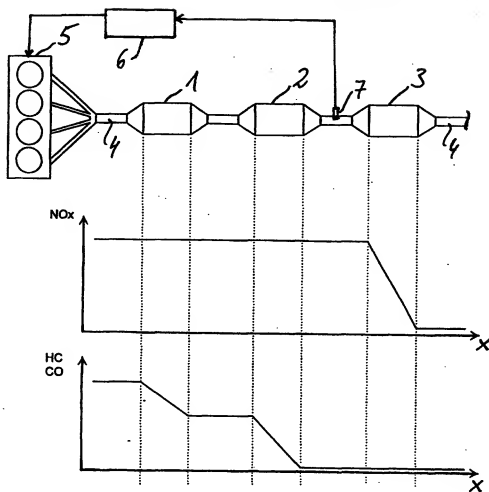


Fig. 2